

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08017440 A**

(43) Date of publication of application: **19.01.96**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/86**

**H01M 4/88**

(21) Application number: **06174707**

(22) Date of filing: **04.07.94**

(71) Applicant: **TANAKA KIKINZOKU KOGYO  
KKWATANABE  
MASAHIROSTONEHARD ASSOC  
INC**

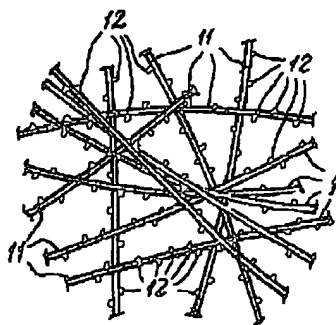
(72) Inventor: **SAKAIRI KOICHI**

**(54) ELECTRODE FOR HIGH MOLECULAR  
ELECTROLYTE TYPE ELECTROCHEMICAL CELL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode for high molecular electrolyte type electrochemical cell which can assure the sufficient gas supply and exhaust path.

CONSTITUTION: A carbon single fiber 11 supporting a catalytic metallic particles 12, is used as a support. The carbon single fiber is used as a porous support, when it is used as the support, so that the supply of the reaction gas to an electrode catalyst layer, and the exhaust of the produced gas from the catalyst layer can be smoothly performed, and the electrode of high performance can be obtained.



COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-17440

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	M		
	4/88	K		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-174707

(22)出願日 平成6年(1994)7月4日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74)代理人 弁理士 森 浩之

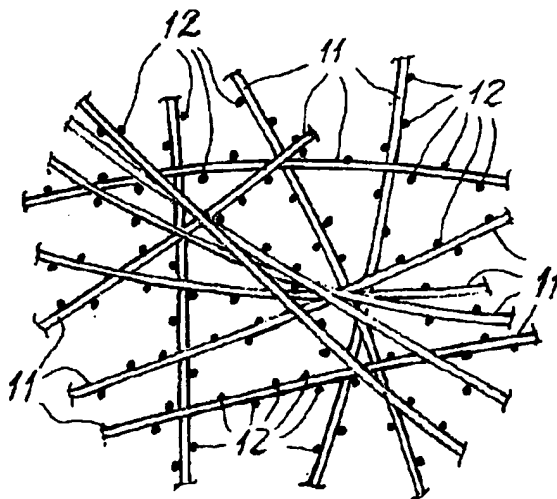
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質型電気化学セル用電極

(57)【要約】

【目的】 従来のように粒状担体を使用して電気化学セルの電極の電極触媒層を形成すると、高密度で充填されて反応ガスの供給及び生成ガスの排出が円滑に行われず、電極性能を低下を招いている。本発明は十分なガス供給及び排出路を確保した高分子電解質型電気化学セル用電極を提供する。

【構成】 触媒金属粒子12を担持したカーボン単繊維11を担体として使用する。カーボン単繊維は担体と使用した場合に多孔性担体となるため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われ、高性能の電極を提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒が、カーボン単繊維上に触媒金属粒子を担持したものであることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項 2】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒が、粒状カーボン担体上に触媒金属粒子を担持したものであって、イオン交換樹脂とともにカーボン単繊維に支持されていることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項 3】 多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、前記担持触媒の担体が、粒状カーボン及びカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極。

【請求項 4】 多孔質集電体表面に、電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極の他面側を高分子電解質膜に密着させて使用する際に、電極触媒層の厚み方向の触媒金属粒子又は担持触媒の存在密度を前記高分子電解質膜に近づくほど高くした請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】 電極触媒層中に存在する  $10^3 \sim 10^5$  Å の径の細孔の容積が  $0.2 \sim 1.0$  cc/g である請求項 1 に記載の電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、反応ガスの供給及び生成ガスの排出を容易にして得られる限界出力を向上させた高分子電解質型電気化学セル用電極に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】 高分子電解質型電気化学セル例えば燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。図 1 は高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式的に示すものであり、イオン交換膜 1 の一方面に、アノード側多孔質触媒層 2 A とアノード側撥水性多孔質集電体層 3 A を接合して成るアノード側ガス拡散電極 4 A が、又他面にはカソード側多孔質触媒層 2 C とカソード側撥水性多孔質集電体層 3 C を接合して成るカソード側ガス拡散電極 4 C が接合されている。アノード側のガス拡散電極 4 A には反応ガス供給溝 5 A を有するセパレータ 6 A が接し、該セパレータ 6 A の供給溝 5 A 間に集電部 7 A が形成されている。同様にカソード側のガス拡散電極 4 C には反応ガス供給溝 5 C を有するセパレータ 6 C が接し、該セパレータ 6 C の供給溝 5 C 間に集電部 7 C が形成されている。両ガ

ス拡散電極 4 A、4 C 間を負荷 8 を有する導線で接続し、アノード側に水素、カソード側に酸素を供給すると前記負荷 8 から電力を取り出すことができる。

【0003】 このような電気化学セル用電極の電極触媒層の担体としてカーボン粒子が使用され、このカーボン粒子とイオン交換樹脂を混合しホットプレス等により結着して電極触媒層が形成される。このように形成された電極触媒層はカーボン粒子が球形であるため隙間無く充填され、しかもホットプレスにより互いに強固に密着して密度が高くなっているため、ガスの流通路が少なく、従って原料ガスが電極触媒層中を拡散して反応点に到達しにくく更に反応後の生成ガスの排出も円滑に行いにくいという欠点がある。そのため原料ガスの供給が更に行いにくくなり、電極触媒層での反応効率が大幅に低下し、理論的な最大出力を大きく下回るエネルギーしか取り出せないという問題点が生じている。

## 【0004】

【発明の目的】 本発明は上記問題点に鑑み、電極触媒層の空隙度を上げてガスの流通を円滑にして高出力を得られるようにした高分子電解質型電気化学セル用電極を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂及び／又はカーボン単繊維を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、触媒担体がカーボン単繊維であるか、あるいは粒状担持触媒の支持体がカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極である。

【0006】 以下、本発明の詳細について説明する。本発明では、触媒金属粒子を担持させる担体としてカーボン単繊維を使用する。該カーボン単繊維はカーボン粒子と異なり担体と使用した場合に多孔性担体となるため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われる。高電流密度領域では電極中のガス拡散が律速となり、特にカソード極では高電流密度の領域で生成水の発生量が多く、これを効果的に排出して触媒表面へ酸素ガスを効果的に導入することが必要で、これが本発明の電極により達成される。同様に低電流密度領域でもガスの供給及び排出を促進することは高出力を取り出すことを可能にする。特に低電流密度領域で高い電圧を維持するためには、前記電極を使用して高分子電解質膜及びガスセパレーターとともに電池を構成する際に前記電極の電極触媒層内の断面方向の触媒金属粒子の存在密度を高分子電解質膜に近づくほど高くすることが有効である。

【0007】 本発明の電極では、カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させる態様だけでなく、該触媒金属粒子を一旦カーボン粒子等の粒状担体に担持させ、この粒状担体を前記カーボン単繊維に支持させる態様、更に

3

カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させかつ触媒金属粒子を担持した粒状担体をカーボン単繊維に支持させる態様がある。いずれの態様であっても電極触媒層中に十分な空隙が形成され、ガス供給及び排出を円滑にすることができる。

【0008】本発明の電極におけるカーボン単繊維は市販のものをそのまま使用すれば良く、その径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、長さは $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。又本発明の電極における触媒金属粒子としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属を使用できる。又イオン交換樹脂はパーフルオロカーボンスルホン酸等が用いられる。又電極触媒層中にテフロン（商品名）等の撥水性樹脂を混在させても良い。粒状担体を使用する場合、該担体は粒径が $100 \sim 1000 \text{\AA}$ であるカーボン担体であることが望ましい。使用する多孔質集電体は好ましくはカーボンペーパー又はカーボクロス等を撥水化处理したものを使用する。

【0009】カーボン単繊維上に直接触媒金属粒子を担持する場合には、該触媒金属の化合物、例えば塩化白金酸や塩化パラジウム等の水溶液にカーボン単繊維を浸漬した後、還元処理や熱分解を行い触媒金属粒子を担持できる。前記水溶液濃度や還元又は熱分解条件及び担体比表面を適宜設定することにより触媒金属粒子の粒径やカーボン単繊維上での密度を決定できる。このカーボン単繊維に好ましくはイオン交換樹脂例えばナフィオン（商品名）を絡めて電極触媒層形成原料とする。又粒状担体に触媒金属粒子を担持させるには、前記操作のカーボン単繊維を粒状担体に置き換えて同様に還元法や熱分解法により行えば良い。触媒金属粒子を担持したこの粒状担体をイオン交換樹脂を絡めてカーボン単繊維上に担持して電極触媒層形成原料とする。

【0010】又カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させ更に触媒金属粒子を担持した粒状担体とともに用いる場合には、触媒金属粒子を担持した粒状担体を前述の通り調製し、該粒状担体を前述と同様に調製した触媒金属粒子を担持したカーボン単繊維にイオン交換樹脂を使用して絡めれば良い。このようにして調製した電極触媒層形成原料を使用して電極基材上に電極触媒層を形成するには、従来の濾過転写法あるいはペースト印刷法等の湿式法及びスクリーンと吸引を使用するスクリーン法等の乾式法のいずれかにより行うことができる。

【0011】このようにして製造される電極の電極触媒層中に、 $10^3 \sim 10^5 \text{\AA}$ 程度の細孔が $0.2 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ 程度の容量で生成するように調節することが望ましい。細孔容量を $0.2 \text{ cc/g}$ 未満とすると電極中への反応ガス（酸素ガス）流入及び生成ガス（水蒸気）排出用の孔が減少してガス拡散が律速となる高電流密度領域での電極特性が低下する。又細孔容量が $1.0 \text{ cc/g}$ を越えると電極中のイオン交換樹脂を伝導するプロトンの移動が律速となり、反応が阻害される。

(3)

4

【0012】図2～4は、本発明に係わる高分子電解質型電気化学セル用電極の微細構造を例示するもので、それぞれ別個の態様を示す拡大図である。図2では、多数本のカーボン単繊維11が絡み合っテネットワークを構成し各カーボン単繊維11に多数の触媒金属粒子12が担持されている。このネットワークにナフィオン等のイオン交換樹脂（図示略）が絡められて電極触媒層用原料が調製される。図3には、図2の触媒金属粒子を直接カーボン単繊維に担持するのではなく、一旦触媒金属粒子12を粒状担体13に担持し、この粒状担体13をカーボン単繊維11とともに用いた態様が表示されている。このカーボン単繊維のネットワークに同様にナフィオン等のイオン交換樹脂（図示略）が絡められて電極触媒層用原料が調製される。図4には、カーボン単繊維11に直接触媒金属粒子12が担持され、かつ触媒金属粒子12を担持した粒状担体13とともに用いた態様が表示されている。

【0013】

【実施例】次に本発明に係わる電気化学セル用電極製造の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】平均直径 $1 \mu\text{m}$ のカーボン単繊維（表面積 $1750 \text{ m}^2/\text{g}$ ）に塩化白金酸水溶液（白金濃度 $5 \text{ g/リットル}$ ）を含浸させた後、還元処理を行って30重量%の白金を担持させ、更に該カーボン単繊維に対して20重量%となる量の固形分を含むナフィオン溶液を絡め、超音波ホモジナイザを使用して分散させた。その後溶液を濾過してテフロン分散液を用いて撥水化处理したカーボンペーパー上へ転写し、 $130^\circ\text{C}$ でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

【0014】

【比較例1】表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるカーボン粒子に塩化白金酸水溶液（白金濃度 $5 \text{ g/リットル}$ ）を含浸させた後、還元処理を行って30重量%の白金を担持させ、更に該カーボン粒子に対して50重量%となる量の固形分を含むナフィオン溶液中に超音波ホモジナイザで分散させ、乾燥後、前記ナフィオンを絡めたカーボン粒子を超音波ホモジナイザを使用してエタノール中に再分散した溶液を濾過して撥水化处理したカーボンペーパー上へ転写し、 $130^\circ\text{C}$ でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として比較例の電池とした。

【0015】

【実施例2】白金未担持のカーボン単繊維と比較例1で調製した白金担持カーボン粒子をカーボン比でカーボン単繊維が25%となるように混合し、更に該カーボン単繊維及びカーボン粒子の合計に対して50重量%となる量のナフィオン溶液に添加して分散させた溶液を濾過して撥

水処理したカーボンペーパー上へ転写し、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0016】

【実施例3】白金未担持のカーボン単繊維の代わりに実施例1で調製した白金担持カーボン単繊維を使用したこと以外は実施例2と同様に電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0017】

【実施例4】実施例2と同様に白金未担持のカーボン単繊維と白金担持カーボン粒子を混合し、更に撥水処理したカーボンペーパー上へ転写した。この転写したカー

\*ボンペーパー上に比較例1のナフィオンを絡めたカーボン粒子を濾過した後（前者の混合物中の白金量に対する後者の濾過層中の白金量は25%であった）、130℃でホットプレスして結着し電極を構成した。この電極をカソード及びアノードとし、イオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

【0018】実施例1～4及び比較例1の各電池の性能評価を次の条件で行った。その結果を表1に示した。

白金担持量：2mg/cm<sup>2</sup>

セル温度：80℃

アノードガス加湿温度：90℃

ガス圧力：大気圧

ガス：水素及び酸素

#### 【0019】

【表1】

	電 流 密 度 (mA/cm <sup>2</sup> )			103~105 Åの 細孔容量 (g/cc)
	0.9V	0.7V	0.5V	
実施例1	22	1220	2100	0.7
実施例2	34	1750	2800	0.4
実施例3	43	1730	2600	0.4
実施例4	50	1750	2300	0.6
比較例1	50	1050	1500	0.1

#### 【0020】

【発明の効果】本発明は、多孔質集電体表面に担持触媒及びイオン交換樹脂及び／又はカーボン単繊維を含む電極触媒層を形成して成る高分子電解質型電気化学セル用電極において、触媒担体がカーボン単繊維であるか、あるいは粒状担持触媒の支持体がカーボン単繊維であることを特徴とする電気化学セル用電極である。

【0021】つまり本発明の高分子電解質型電気化学セル用電極の担持触媒は、カーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させる態様、該触媒金属粒子を一旦カーボン粒子等の粒状担体に担持させ、この粒状担体を前記カーボン単繊維に支持させる態様、及びカーボン単繊維に直接触媒金属粒子を担持させかつ触媒金属粒子を担持した粒状担体をカーボン単繊維に支持させる態様の3種類がある。いずれの態様でも、カーボン単繊維はカーボン粒子と異なり電極触媒層に多孔性を付与するため、電極触媒層中への反応ガスの供給及び該触媒層からの生成ガスの排出が円滑に行われる。従って反応ガスが円滑に反応して高出力が取り出せるとともに高電流密度も達成でき、高性能の高分子電解質型電気化学セル用電極を提供できる。

【0022】特に生成水の発生量が多くこれを効果的に排出して触媒表面へ反応ガスを効果的に導入することが必要な高電流密度の領域では、電極触媒層の厚み方向の触媒金属粒子の存在密度を前記高分子電解質膜に近づくほど高くすると、水分の排出を効果的に行うことができる。更に電極触媒層中に存在する10<sup>3</sup>～10<sup>5</sup> Åの径の細孔の容積を0.2～1.0 cc/gとすると、ガス供給及び排出用の孔が十分確保され、かつ反応を促進するイオン交換樹脂のネットワークが保たれ、プロトンの移動を円滑にすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式図。

【図2】本発明に係わる高分子電解質型電気化学セル用電極の製造用原料の第1の態様を示す拡大図。

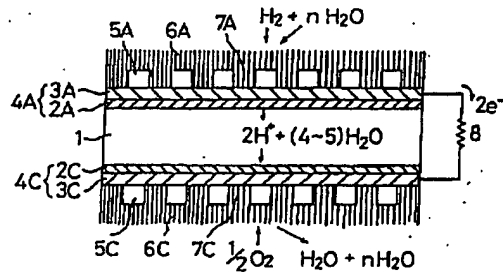
【図3】同じく第2の態様を示す拡大図。

【図4】同じく第3の態様を示す拡大図。

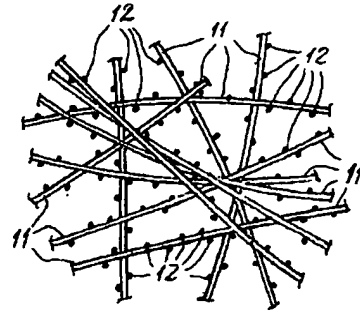
#### 【符号の説明】

11・・・カーボン単繊維 12・・・触媒金属粒子 13・・・粒状担体（粒状担持触媒）

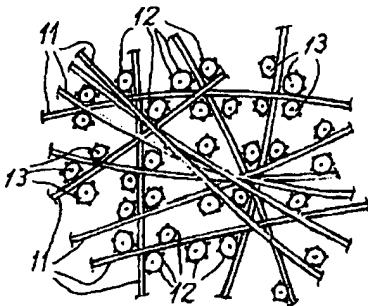
【図 1】



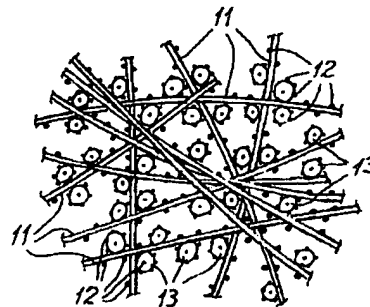
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE  
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
マジソン、コテッジ・ロード17、ビー・オ  
ー・ボックス1220

(72)発明者 坂入 弘一

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

JP 0807440

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] An electrode for electrochemistry cells with which said support catalyst is characterized by supporting catalyst metal particles on a carbon single fiber in an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which forms an electrode catalyst bed containing a support catalyst and ion exchange resin in a porosity current collection body surface, and grows into it.

[Claim 2] An electrode for electrochemistry cells characterized by for said support catalyst supporting catalyst metal particles on granular carbon support, and being supported by carbon single fiber with ion exchange resin in an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which forms an electrode catalyst bed containing a support catalyst and ion exchange resin in a porosity current collection body surface, and grows into it.

[Claim 3] An electrode for electrochemistry cells with which support of said support catalyst is characterized by being granular carbon and a carbon single fiber in an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which forms an electrode catalyst bed containing a support catalyst and ion exchange resin in a porosity current collection body surface, and grows into it.

[Claim 4] An electrode according to claim 1 which made catalyst metal-particles [ of the thickness direction of an electrode catalyst bed ] or support catalyst's existence density so high that said polyelectrolyte film is approached when [ of an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which forms an electrode catalyst bed in a porosity current collection body surface, and grows into it ] using it on the other hand, having stuck a side on a polyelectrolyte film.

[Claim 5] An electrode according to claim 1 whose capacity of pore of a path of  $10^3 - 10^5$  \*\* which exists in an electrode catalyst bed is 0.2 - 1.0 cc/g.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which raised the marginal output obtained by making easy supply of reactant gas, and discharge of generation gas.

[0002]

[The conventional technology and a trouble] Since a polyelectrolyte mold electrochemistry cell, for example, a fuel cell, can take out compact and high current density as compared with a phosphoric acid fuel cell, it attracts attention as a power supply for an electric vehicle and spacecrafts. Moreover, also in development of this field, the proposal about various electrode structures, the catalyst production method, a system configuration, etc. is made. that drawing 1 indicates typically the principle and configuration of a polyelectrolyte mold fuel cell to be -- it is -- anode side gas diffusion electrode 4A of ion exchange membrane 1 which joins anode side porosity catalyst bed 2A and anode side water repellence porosity current collection body whorl 3A to a field, and grows into it on the other hand -- moreover -- on the other hand -- being alike -- cathode side gas diffusion electrode 4C which joins cathode side porosity catalyst bed 2C and cathode side water repellence porosity current collection body whorl 3C, and changes is joined. Separator 6A which has reactant gas supply slot 5A touches gas diffusion electrode 4A by the side of an anode, and current collection section 7A is formed among supply slot 5A of this separator 6A. Separator 6C which has reactant gas supply slot 5C touches gas diffusion electrode 4C by the side of a cathode similarly, and current collection section 7C is formed between supply slot 5C of this separator 6C. Between ring main diffusion electrode 4A and 4C is connected with the lead wire which has a load 8, and if hydrogen is supplied to an anode side and oxygen is supplied to a cathode side, power can be taken out from said load 8.

[0003] A carbon particle is used as support of the electrode catalyst bed of such an electrode for electrochemistry cells, this carbon particle and ion exchange resin are mixed, it binds with a hotpress etc., and an electrode catalyst bed is formed. thus, there be a defect of there be few circulation ways of gas since it fill up without a crevice since the carbon particle of the formed electrode catalyst bed be a globular form, and it moreover stick mutually and firmly with a hotpress and density be high, therefore material gas diffuse the inside of an electrode catalyst bed, and it be hard to reach a react point be further hard to perform discharge of the generation gas after a reaction smoothly. Therefore, it was further hard coming to carry out supply of material gas, and the reaction effectiveness in an electrode catalyst bed fell sharply, and the trouble that only the energy which is much less than the theoretical maximum output can be taken out has arisen.

[0004]

[Objects of the Invention] In view of the above-mentioned trouble, this invention raises whenever [ opening / of an electrode catalyst bed ], makes circulation of gas smooth, and aims at offering the electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which enabled it to obtain high power.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is an electrode for electrochemistry cells characterized by for catalyst support being a carbon single fiber, or a base material of a granular support catalyst being a carbon single fiber in an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells which forms an electrode catalyst bed containing a support catalyst and ion exchange resin, and/or a carbon single fiber in a porosity current collection body surface, and grows into it.

[0006] Hereafter, details of this invention are explained. In this invention, a carbon single fiber is used as support which makes catalyst metal particles support. Since this carbon single fiber serves as porous support when it is used with support unlike a carbon particle, supply of reactant gas to the inside of an electrode catalyst bed and discharge of generation gas from this catalyst bed are performed smoothly. In a high current density field, it is required for there to be many yields of generation water in a field of high current density, to discharge this effectively on the cathode pole, by gaseous diffusion in an electrode becoming rate-limiting, and to introduce oxygen gas effectively to the catalyst



surface, and this is attained by electrode of this invention. Promoting supply and discharge of gas in a low current density field similarly makes it possible to take out high power. In order to maintain high voltage especially in a low current density field, in case a cell is constituted with a polyelectrolyte film and a gas separator using said electrode, it is effective to make catalyst metal particles' of direction of cross section in electrode catalyst bed of said electrode existence density so high that a polyelectrolyte film approached.

[0007] Granular support, such as a carbon particle, is made to once support with an electrode of this invention not only a mode that makes a carbon single fiber support direct catalyst metal particles but these catalyst metal particles, and there are a mode which makes said carbon single fiber support this granular support, and a mode which makes a carbon single fiber support granular support which a carbon single fiber was made to support direct catalyst metal particles further, and supported catalyst metal particles. Even if it is which mode, opening sufficient in an electrode catalyst bed is formed, and gas supply and discharge can be made smooth.

[0008] 0.1-10 micrometers and length have [ that a carbon single fiber in an electrode of this invention should just use a commercial thing as it is / the path ] desirable about 10-1000 micrometers. Moreover, noble metals, such as platinum, palladium, and a ruthenium, can be used as catalyst metal particles in an electrode of this invention. Moreover, as for ion exchange resin, perfluorocarbon sulfonic acid etc. is used. Moreover, water-repellent resin, such as Teflon (trade name), may be made intermingled in an electrode catalyst bed. When using granular support, as for this support, it is desirable that it is the carbon support whose particle size is 100-1000A. A porosity charge collector to be used uses what carried out water-repellent treatment of carbon paper or the carbon crossing preferably.

[0009] When supporting direct catalyst metal particles on a carbon single fiber, after a carbon single fiber is immersed in aqueous solutions, such as a compound of this catalyst metal, for example, chloroplatinic acid, and a palladium chloride, reduction processing and a pyrolysis are performed and catalyst metal particles can be supported. Particle size of catalyst metal particles and density on a carbon single fiber can be determined by setting up suitably said aqueous solution concentration, and reduction or pyrolysis conditions and a support specific surface. be preferably involved in this carbon single fiber in ion exchange resin (trade name), for example, Nafion, -- it considers as a \*\*\*\*\* catalyst bed formation raw material. Moreover, what is necessary is to transpose a carbon single fiber of said actuation to granular support, and just to carry out with reduction or a thermal decomposition method similarly, in order to make granular support support catalyst metal particles. ion exchange resin be involved in this granular support that supported catalyst metal particles -- it supports on a \*\* carbon single fiber, and considers as an electrode catalyst bed formation raw material.

[0010] moreover, in using with granular support which a carbon single fiber was made to support direct catalyst metal particles, and supported catalyst metal particles further, involve in a carbon single fiber which supported catalyst metal particles which prepared granular support which supported catalyst metal particles as above-mentioned, and prepared this granular support like the above-mentioned using ion exchange resin -- \*\*\*\* is good. Thus, in order to form an electrode catalyst bed on an electrode substrate using a prepared electrode catalyst bed formation raw material, either of the dry process, such as a screen method which uses wet methods, such as the conventional filtration replica method or paste print processes, and a screen, and suction, can perform.

[0011] Thus, it is desirable to adjust so that it may generate in an electrode catalyst bed of an electrode manufactured by capacity whose pore of a 103 - 105 \*\* degree is a 0.2 - 1.0 cc/g degree. If pore capacity is made under into 0.2 cc/g, the electrode characteristic in a high current density field in which holes a reactant gas (oxygen gas) inflow into an electrode and for generation gas (steam) discharge decrease in number, and gaseous diffusion becomes rate-limiting will fall. Moreover, if pore capacity exceeds 1.0 cc/g, migration of a proton which conducts ion exchange resin in an electrode will become rate-limiting, and a reaction will be checked.

[0012] Drawing 2 -4 are the enlarged view in which illustrating the fine structure of an electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cels concerning this invention, and showing a respectively separate mode. Many carbon single fibers 11 of a book become entangled, a network is constituted, and much catalyst metal particles 12 are supported with drawing 2 by each carbon single fiber 11. ion exchange resin (illustration abbreviation), such as Nafion, should coil around this network -- a raw material for \*\*\*\*\* electrode catalyst beds is prepared. Catalyst metal particles of drawing 2 are not supported to a direct carbon single fiber, but the catalyst metal particles 12 are once supported to the granular support 13, and a mode which used this granular support catalyst 13 with the carbon single fiber 11 is shown in drawing 3 . ion exchange resin (illustration abbreviation), such as Nafion, should be involved like a network of this carbon single fiber -- a raw material for \*\*\*\*\* electrode catalyst beds is prepared. A mode used for drawing 4 with the granular support 13 which the direct catalyst metal particles 12 were supported by the carbon single fiber 11, and supported the catalyst metal particles 12 is shown.

[0013]

[Example] Next, although the example of the electrode manufacture for electrochemistry cels concerning this invention is indicated, this example does not limit this invention.

[Example 1] perform reduction processing, make 30% of the weight of platinum support, and the Nafion solution containing the solid content of the amount which becomes 20 % of the weight to this carbon single fiber further be involved, after carrying out impregnation of the chloroplatinic acid aqueous solution (platinum concentration of 5g/l.) to a carbon single fiber (surface area of 1750m<sup>2</sup> / g) with an average diameter of 1 micrometer -- it was made to distribute using an ultrasonic homogenizer It imprinted to up to the carbon paper which filtered the solution after that and carried out water-repellent treatment using the dispersion liquid of Teflon, and the hotpress was carried out, it bound with 130 \*\*, and the electrode was constituted. This electrode was used as the cathode and the anode, and it considered as the cell of this example as sandwich structure whose ion exchange membrane (Nafion) was pinched.

[0014]

[The example 1 of a comparison] After carrying out impregnation of the chloroplatinic acid aqueous solution (platinum concentration of 5g/l.) to the carbon particle whose surface areas are 300 m<sup>2</sup> / g, Perform reduction processing, make 30% of the weight of platinum support, and it is made to distribute by the ultrasonic homogenizer in the Nafion solution containing the solid content of the amount which becomes 50 % of the weight to this carbon particle further. said Nafion be involved after desiccation -- it imprinted to up to the carbon paper which filtered and carried out water-repellent treatment of the solution which re-distributed the \*\* carbon particle in ethanol using the ultrasonic homogenizer, and the hotpress was carried out, it bound with 130 \*\*, and the electrode was constituted. This electrode was used as the cathode and the anode, and it considered as the cell of the example of a comparison as sandwich structure whose ion exchange membrane (Nafion) was pinched.

[0015]

[Example 2] The platinum support carbon particle prepared in non-supported the carbon single fiber and the example 1 of a comparison of platinum mixed so that a carbon single fiber might become 25% by the carbon ratio, it imprinted to up to the carbon paper which filtered and carried out water-repellent treatment of the solution which added in the Nafion solution of the amount which becomes 50 % of the weight to the sum total of this carbon single fiber and a carbon particle further, and it was made to distribute, and the hotpress carried out, it bound with 130 \*\*, and an electrode constituted. This electrode was used as the cathode and the anode, and it considered as the cell of this example as sandwich structure whose ion exchange membrane (Nafion) was pinched.

[0016]

[Example 3] The electrode was constituted like the example 2 except having used the platinum support carbon single fiber prepared in the example 1 instead of the non-supported platinum carbon single fiber. This electrode was used as the cathode and the anode, and it considered as the cell of this example as sandwich structure whose ion exchange membrane (Nafion) was pinched.

[0017]

[Example 4] The non-supported platinum carbon single fiber and the platinum support carbon particle were mixed like the example 2, and it imprinted to up to the carbon paper which carried out water-repellent treatment further. Nafion of the example 1 of a comparison be involved on this imprinted carbon paper -- after filtering a \*\* carbon particle (the amount of platinum in the filter layer of the latter to the amount of platinum in the former mixture was 25%), the hotpress was carried out, it bound with 130 \*\*, and the electrode was constituted. This electrode was used as the cathode and the anode, and it considered as the cell of this example as sandwich structure whose ion exchange membrane (Nafion) was pinched.

[0018] The performance evaluation of each cell of examples 1-4 and the example 1 of a comparison was performed the following condition. The result was shown in a table 1.

amount of platinum support: -- 2 mg/cm<sup>2</sup> cel temperature: -- 80-degree-C anode gas humidification temperature: -- 90-degree-C gas pressure: -- zero gas: -- hydrogen and oxygen [0019]

[A table 1]

	電 流 密 度 (mA / cm <sup>2</sup> )			103~105 Å の 細孔容量 (g / cc)
	0.9 V	0.7 V	0.5 V	
実施例 1	2.2	1.220	2.100	0.7
実施例 2	3.4	1.750	2.800	0.4
実施例 3	4.3	1.730	2.600	0.4
実施例 4	5.0	1.750	2.300	0.6
比較例 1	5.0	1.050	1.500	0.1

[0020]

[Effect of the Invention] This invention is an electrode for electrochemistry cels characterized by for catalyst support being a carbon single fiber, or the base material of a granular support catalyst being a carbon single fiber in the electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cels which forms the electrode catalyst bed containing a support

catalyst, and ion exchange resin, and/or a carbon single fiber in a porosity current collection body surface, and grows into it.

[0021] That is, the support catalyst of the electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells of this invention has three kinds of modes which make a carbon single fiber support the granular support which made granular support, such as a carbon particle, once support the mode and these catalyst metal particles which make a carbon single fiber support direct catalyst metal particles, and the mode which makes said carbon single fiber support this granular support, and the carbon single fiber were made to support direct catalyst metal particles, and supported catalyst metal particles. In order that a carbon single fiber may give porosity to an electrode catalyst bed for any mode unlike a carbon particle, supply of the reactant gas to the inside of an electrode catalyst bed and discharge of the generation gas from this catalyst bed are performed smoothly. Therefore, while reactant gas reacts smoothly and being able to take out high power, high current density can also be attained, and the electrode for polyelectrolyte mold electrochemistry cells of high performance can be offered.

[0022] in the field of high current density with required for especially the yield of generation water discharging many this effectively, and introducing reactant gas effectively to the catalyst surface, moisture can be effectively discharged as making catalyst metal particles' of thickness direction of electrode catalyst bed existence density so high that said polyelectrolyte film being approached. Furthermore, if capacity of the pore of the path of  $10^3 - 10^5$  \*\* which exists in an electrode catalyst bed is made into 0.2 - 1.0 cc/g, the network of the ion exchange resin which the hole for gas supply and discharge is secured enough, and promotes a reaction is maintained, and migration of a proton can be made smooth.

---

[Translation done.]